

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-81052

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月9日

C 04 B 20/10
14/38
16/06

6977-4G
6977-4G
6977-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 セメント補強用繊維材

⑮ 特 願 昭58-186889

⑯ 出 願 昭58(1983)10月7日

⑰ 発 明 者 平 尾 健 一 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑰ 発 明 者 高 田 貴 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑰ 発 明 者 田 中 宏 佳 愛媛県伊予郡松前町筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内
⑱ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称 セメント補強用繊維材
2. 特許請求の範囲

有機質または無機質繊維表面にノニオン性高分子凝集剤あるいはカチオン性高分子凝集剤を付着せしめてなるセメント補強用繊維材。

3. 発明の詳細な説明

1. 本発明の技術分野

本発明はセメント補強用繊維材に関するものであり、さらに詳しくはハチエック式抄造法によりセメント構造物を製造する際、セメントマトリックスとの界面接合力を著しく向上させ、成型養生後の曲げ強度を大幅に増大させることのできる表面処理を行なったセメント補強用繊維材に関するものである。

2. 従来技術とその問題点

従来石綿セメント平板、波板等の公知の製造方法として抄造法がある。中でもハチエック方式は過去数十年間好ましい手法とされてきた。このセ

の親和性が非常に良好であり、接合力も強く、長繊維と短繊維の適当な混在は抄造効率を高め、補強効果を十分にする理想的なセメント補強用繊維である。

しかし、石綿繊維はほとんど輸入に頼っているため価格変動があることおよび世界的に取扱い上の有害性が問題視されるといつた事情から石綿に代替しうる材料の出現が待望されているのが現状である。この石綿繊維の代替物としてガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアクリル、ビニロン、炭素繊維、アラミド、アルミナ等の無機、有機繊維が利用されようとしている。

しかしながら、抄造法において補強効果に優れ、耐久性に富んだセメント製品を得るには次の条件、すなわち

- ① 短径の繊維が繊維同志が絡まることなく、繊維一本一本に分離し、セメント懸濁液中に均一分散すること。

- ② 沙き上げ効率および補強効果に大きな影響

の親和性が良好

であり、接着力が強いこと。

② 耐久性、特に耐アルカリ性に優れていること。

などが要求されるが、これまで利用されようとしている有機質および無機質繊維は上記の要求をすべて満足するものでなかつた。

例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系繊維は親水性であるため分散性が悪く、セメントマトリックスとの親和性に乏しく、接合力もきわめて弱い。ナイロン、ビニロン繊維は親水性であり、親和性も良好であるが、接合力が十分でない。ガラス繊維は耐アルカリ性に乏しく、接合力も十分でない。またアラミド繊維、炭素繊維は分散性が悪く、接合力もきわめて弱く、またコスト高のため採用されるに至つてない。

上記欠点を改良すべき種々の方法が提案されてきている。セメントマトリックスとの接合力向上のため、繊維表面にしわや凹凸をつけたり、界面活性剤で処理したり、また耐アルカリ性向上のため繊維表面を他の材料で覆う方法などが提案され

ている。

しかるに、これらの方法による場合、セメント板内における繊維とセメント粒子との接着力の向上効果についてはある程度期待できるが、抄造工程、つまりスラリー状態における繊維とセメント粒子との接合力については必ずしも十分でなく満足し得る抄造法が得られていない。

すなわち、抄造法によつてセメント板を製造する場合、抄造工程で繊維表面にセメント粒子が多量に、かつ強固に定着し、しかも均一に分散した泥状懸濁液（スラリー）が得られると共に該定着および分散状態を保持しながら丸網シリンダーで抄き上げることにより均一性のよいフィニッシュ物を形成できることが重要であるが、従来方法ではスラリー状態における繊維とセメント粒子との接合力が十分でないため抄造性が劣り、結果としてセメント製品の性能向上を阻害していた。

C. 本発明の目的

本発明はかかる従来技術の諸欠点に基き創案されたもので、その目的はセメント補強用繊維とし

て石綿以外の繊維を使用しながら、極めて抄造性が優れ、良好な性能を有するセメント板を得ることができるセメント補強用繊維材を提供することにある。

D. 本発明の構成

かかる本発明の目的は有機質^{または}無機質繊維にノニオン性高分子凝集剤あるいはカチオン性高分子凝集剤を付着させてなるセメント補強用繊維材により達成される。

本発明において使用される有機質および無機質繊維とはポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ビニロン、レーヨン、ポリアクリロニトリル、ガラス繊維、アラミド、炭素繊維、セラミック繊維等が挙げられるが、特にアクリル系合成繊維が望ましい。また使用される繊維としては、デニールが0.5～10d、弾性率が120g/d以上、強度が5g/d以上、望ましくは6g/d以上、繊維長が0.5～15mの繊維が好適に使用される。セメントに対する繊維の混入量は0.5～5重量%が適当であり、0.5%未満では十分な補強効果が発現さ

れず、またこの範囲を上廻ると分散性が悪くなり補強効果の増大が期待できない。上記繊維にバルブ、アクリル系フィブリル化繊維、芳香族ポリアミド系フィブリル化繊維、石綿繊維等の微細繊維を補助的に併用することができることは言うまでもない。また本発明において使用されるセメントマトリックスとしては、ポルトランドセメント、アルミナセメント等の単味セメント、およびスラグセメント、シリカセメント等の混合セメント等の水硬性無機物質が挙げられる。

本発明に用いられる高分子凝集剤としては次のものが挙げられる。ノニオン性高分子凝集剤としてはポリアクリルアミド、ポリニチレンオキサイドなどが、またカチオン性高分子凝集剤としてはポリアルキルアミノアクリレートあるいはメタアクリレート、アミノアルキルアクリレートあるいはメタアクリレートとアクリルアミドとの共重合物、ポリアクリルアミドマンニツヒ変性物、ポリニチレンイミン、ポリアミン、ジアルキルアンモニウムハロゲン化物の塩化重合物および二硫化イオ

アとの共重合物、ポリビニルイミダズリン、スチレンアクリン樹脂塩酸塩、ヘキサメチレンジアミン・ニピクロルヒドリン重合化合物などがある。これらの高分子凝集剤のうち耐アルカリ性および凝集性の点からポリアクリルアミド系、ポリアクリレート系およびポリメタアクリレート系のものが特に望ましい。

さらに繊維に対する高分子凝集剤の付着量は0.05～1重量%、望ましくは0.1～0.6重量%とするのが好ましい。この範囲より付着量が少ないとセメントマトリックスと繊維との接合力が弱く、またこの範囲より付着量が多いと繊維同志の接着が生じセメントスラリー内への繊維の分散が悪しく低下する。

つぎに繊維を高分子凝集剤で処理するには約0.1%高分子凝集剤水溶液に繊維を浸漬し、反ローラ、遠心分離などにより適度に脱水する。この時処理された繊維は乾燥することなく湿潤状態に保つのが水への分散性を良くする上で望ましい。特に高分子凝集剤が固体である場合、繊維に高

分子凝集剤の水溶液を付着した後乾燥すると凝集性が増し水への再溶解に時間がかかるため水への分散性は著しく低下することとなる。

本発明における繊維とセメントとの接合方法は高分子凝集剤の凝集効果に応用するもので、即ち電荷の中和による吸着と高分子鎖による架橋によつて行うものである。セメントは通常水中でカチオンに帯電しており、これをアニオン性高分子凝集剤で凝集させフロックを形成させるとともに繊維表面のノニオン性あるいはカチオン性高分子凝集剤と吸着・架橋させて繊維とセメントとの接合をはかる。従つて、繊維に付着する高分子凝集剤のイオン性はカチオン性の方が望ましいが、高分子鎖の架橋も働くのでノニオン性でも使用出来る。しかし、反対イオンのアニオン性高分子凝集剤を付着すると電氣的反発を生じ繊維とセメントとの接合は達成されない。よつて、本発明の接合方法から考え高分子凝集剤の分子鎖は充分大きいことが必要であつて、その分子量は100万以上2000万以下、望ましくは300万以上1500万以下が

好適である。

B. 本発明の効果

このように本発明のノニオン性あるいはカチオン性高分子凝集剤を付着した繊維とセメントから湿潤水溶液を作り、これにアニオン性ポリアクリルアミドのようなセメント凝集剤を添加することによりセメント粒子が繊維表面に多く定着し、しかも接合力が強めて強く分散性のよいスラリーが得られる。このスラリーは抄造工程での剪断力に十分耐え得るものであり、抄造時に金網を通過するセメントのロスが少なく、抄き上げられる固形分が多く抄造効率を大幅に向上させることができる。さらに、繊維の分散性およびセメントとの接着性がよいため抄造されたセメント板の曲げ強度が大きく高い補強効果が達成される。したがつて本発明のセメント補強用繊維は抄造法によつて各種スレート製品、成形品等を製造する場合、極めて有効である。

以下、本発明を実施例で具体的に説明する。
実施例1～5

表1に示すような高分子凝集剤を用いて有効成分0.1%の水分散液あるいは水溶液を調整し、それにアクリル系合成繊維を室温で5分間浸漬し、遠心分離機を用いて過剰の水分を除去した。この時凝集剤の付着量は約0.5重量%であつた。このようにして高分子凝集剤を付着させたアクリル系合成繊維を乾燥することなく5cmの長さにカットした。その次に、高分子凝集剤が湿潤状態で付着しているアクリル系カット繊維10g、クラフトパルプ10g、 Ca(OH)_2 10gおよび $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10gを水10ℓに添加し攪拌した後、ポルトランドセメント460gを加え、再び攪拌した。つづいて低速攪拌下でアニオン性ポリアクリルアミド系セメント凝集剤200ppmを添加して繊維表面にセメント粒子を定着させた。このようにして調整したスラリーを用いて接合力、抄造効率の測定およびセメント板の成型とその曲げ試験を下記の方法で行なつた。

接合力の測定：上記で得られたスラリー0.2ℓを400rpmの攪拌器で5分、10分、15分攪拌

した後、50メッシュ金網で篩過した。得られた金網上の固形分を105℃で乾燥した後、重量を測定してセメント保持率を求めた。

抄造効率の測定：上記で得られたスラリーを1500 ϕ /minで移動する50メッシュ金網で抄き上げた。金網上に付着した固形分を105℃で乾燥した後、重量を測定した。

セメント板の成型と曲げ試験：上記で得られたスラリーを50メッシュ金網を敷いた20 ϕ ×25 ϕ の金型内に移して篩過した後、100 kg/cm^2 の圧力で1分間プレスして厚さ約6 ϕ のセメント板を成型した。セメント板内の繊維混入量はセメントに対し2重量%であつた。つぎに20℃、100%RHで1日間、つづいて20℃の水中で6日間養生を行なつた後、セメント板から試験片を切り出し、IS-X-6911に準じて曲げ強度を測定した。

比較例1～3

表1に示すような高分子凝集剤および界面活性剤（油剤）を用いて実施例1と同様な方法で接合

力、抄造効率の測定およびセメント板の成型とその曲げ試験を行なつた。

実施例4～5

表2に示すように実施例1と同じカチオン性ポリアルキルアミノアクリレート系凝集剤を用いて各種繊維を処理して実施例1と同様な方法で接合力およびセメント板の成型とその曲げ試験を行なつた。

表1に接合力、抄造効率および曲げ試験の測定結果を示す。本発明のノニオン性およびカチオン性高分子凝集剤を付着した繊維を用いたものはセメントの保持率および抄造効率が大きく、繊維表面にセメント粒子が強固にしかも多量に定着しているため抄造性が優れている。そのうえ得られたセメント板は繊維の剥抜けがなく曲げ強度も大きく性能のよい繊維補強セメント製品が得られることがわかる。また表2に示すようにアクリル繊維のみならず、アラミド繊維や炭素繊維に本発明の高分子凝集剤を付着したものはセメント保持率および曲げ強度も大きく繊維の剥抜けが少ない性能

のよい繊維補強セメント製品が得られる。一方、アニオン性高分子凝集剤を付着したものはセメントの保持率、抄造効率が小さく、セメント板の性能も悪かつた。また、通常の水分散性界面活性剤あるいは油剤を付着したものはイオン性に関係なくセメントの保持率、抄造効率が小さく、セメント板の性能も悪い。

表 1

	高分子凝集剤および界面 活性剤(油剤)の種類	イオン性	分子重量	セメントの保持率(重量%)				沙き上 げ重量 (g/cm ²)	引 げ 強度 (kg/cm ²)
				攪拌時間(分)					
				0	5	10	15		
実施例1	ポリアルキルアミノアクリレート	カチオン	300万	66	49	34	27	318	215
実施例2	ポリアクリルアミドマンニツヒ変成物	カチオン	700万	68	51	32	28	320	212
実施例3	ポリアクリルアミド	ノニオン	500万	60	40	25	20	302	205
比較例1	ポリアクリルアミド部分加水分解物	アニオン	1000万	50	20	14	8	250	180
比較例2	ドデシルフェニルエーテルのエチ レンオキサイド付加物	ノニオン	700万	10	4	4	4	120	185
比較例3	アクリルアミド第4級アンモニウム塩	カチオン	500万	15	4	4	4	150	182

(注) 比較例2, 3は界面活性剤(油剤), その他は高分子凝集剤

表 2

	繊維の種類	セメント保持率(重量%)				引 げ 強 度 (kg/cm ²)
		攪 拌 時 間 (分)				
		0	5	10	15	
実施例4	アラミド繊維 (“ケブラー”)	58	42	31	24	315
実施例5	炭 素 繊 維	70	53	44	40	270

手続補正出

昭和58年10月21日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年10月7日付け提出の特許第(1)

2. 発明の名称

セメント補強用繊維材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
名 称 (315) 栄 栄 株式会社
代表取締役社長 伊藤昌彦

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の改 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細の説明」の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書第7頁第9行の「0.05...0.6重量%」を「0.01~1重量%、望ましくは0.05~0.6重量%」と補正する。
- (2) 同書第9頁第7行の「粒子さ」を「粒子が」と補正する。
- (3) 同書第10頁第5行の「0.5」を「0.1」と補正する。
- (4) 同書第11頁第19行の「延面」を「界面」と補正する。
- (5) 同書第14頁の表1中
比較例2の分子重「700万」を「700」に。
比較例3の分子重「500万」を「500」にそれぞれ補正する。